



CHEMISCHE UNTERSUCHUNG

DER

DREI-LILIEN-QUELLE

ZU

WIESBADEN

SOWIE

UNTERSUCHUNG DERSELBEN AUF RADIOAKTIVITÄT.

IM AUFTRAGE DES MAGISTRATES DER STADT WIESBADEN

AUSGEFÜHRT IM

CHEMISCHEN LABORATORIUM FRESENIUS

VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

GEH. REGIERUNGSRAT UND PROFESSOR.

Die Drei-Lilien-Quelle ist durch Vereinigung von 4 Thermalquellen geschaffen worden. Sie ist Eigentum 1. der Stadtgemeinde Wiesbaden, 2. des Herrn Dr. W. Zais, Hotel und Badhaus «Vier Jahreszeiten», 3. der Herren W. und K. Schäfer, Hotel und Badhaus «Schwarzer Bock», 4. des Herrn J. Schembs, Hotel und Badhaus «Weisse Lilien».

Über die in den Jahren 1906—1908 ausgeführte Fassung gibt eine in der L. Schellenberg'schen Hofbuchdruckerei zu Wiesbaden gedruckte Schrift «Die Drei-Lilien-Quelle, Geschichte einer Wiesbadener Thermalquelle» genaue Auskunft. Auf diese mit mehreren Abbildungen gezielte Druckschrift verweise ich deshalb hinsichtlich der Geschichte und Fassung der Quelle.

Zu Beginn des Jahres 1912 wurde ich vom Magistrat der Stadt Wiesbaden beauftragt, eine ausführliche chemische Untersuchung der Drei-Lilien-Quelle auszuführen, sowie eine Untersuchung des Wassers dieser Quelle auf Radioaktivität vorzunehmen.

Nachdem die Arbeiten beendet sind, teile ich die erhaltenen Ergebnisse im Folgenden mit.

A. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser der Drei-Lilien-Quelle ist im Trinkglase vollständig klar. Auch in sorgfältig gefüllten 2- und 5-Literflaschen lässt sich beim Durchsehen nach dem Licht keine Trübung erkennen. Der Geschmack des Wassers ist dem des Kochbrunnenwassers ähnlich. Einen vorwaltenden Geruch besitzt das Wasser nicht. Beim Schütteln in einer halbgefüllten 5 Literflasche und bei der Prüfung der hierbei frei gemachten Gase lässt sich ein ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmen. Auch wenn man über dem Becken, in welchem die Quelle zum Auslauf gelangt, einen Streifen feuchten Bleipapiers aufhängt, beobachtet man nach längerer Zeit eine schwache Braunfärbung.

Die Temperatur der Drei-Lilien-Quelle ergab sich am 10. Februar 1912 zu $58,5^{\circ}$ C.

Das spezifische Gewicht des Mineralwassers, bezogen auf Wasser von $+4^{\circ}$ C., wurde bei 15° C. gleich 1,00584 gefunden.

B. Chemische Verhältnisse.

Die qualitative Analyse des Wassers liess folgende Bestandteile erkennen:

Kationen	Anionen bezw. Säurereste der
Kalium.	(Salpetersäure).
Natrium,	Chlorwasserstoffsäure,
Lithium,	Bromwasserstoffsäure,
(Caesium)	Jodwasserstoffsäure,
(Rubidium)	Schwefelsäure,
Ammonium.	Phosphorsäure,
Kalzium.	Arsensäure,
Strontium.	Kohlensäure,
Baryum,	Borsäure,
Magnesium,	Kieselsäure.
Ferro-Ion.	(Schwefelwasserstoff).
Mangano-Ion,	
(Aluminium).	

Die eingeklammerten Bestandteile konnten, weil in zu geringer Menge vorhanden, nicht quantitativ bestimmt werden.

Blaues Lackmuspapier wird durch das Wasser der Quelle vorübergehend schwach gerötet. Rotes Lackmuspapier wird einige Zeit, nachdem es in die Quelle getaucht ist, schwach blau.

Bleipapier, das den der Quelle entweichenden Dämpfen ausgesetzt wird, wird nach längerer Zeit schwach gebräunt.

Die quantitative Analyse wurde im wesentlichen nach den Methoden ausgeführt, welche in R. Fresenius' Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, § 208 ff. angegeben sind.

Nachstehend teile ich unter I. die Originalzahlen, unter II. die Berechnung der Analyse, unter III. die Kontrolle derselben und unter IV. die Zusammenstellung der Resultate mit.

I. Originalzahlen.

1. Bestimmung des Chlor-Ions.

a) 50,54 g Wasser lieferten 0,9384 g Silberchlorid, -bromid und -jodid, entsprechend	18,567	g	in	1 kg
b) 50,35 g Wasser lieferten 0,9346 g Silberchlorid, -bromid und -jodid, entsprechend	18,562	«	«	1 «
Mittel . . .	18,565	g	in	1 kg

Zieht man hiervon ab das dem Brom- und Jod-Ion entsprechende Silberbromid und -jodid, nämlich für Brom-Ion:

Silberbromid nach 2b 0,008880 g in 1 kg

für Jod-Ion:

Silberjodid nach 2a 0,000031 « « 1 «

Summe . . . 0,008911 « « 1 «

so bleibt Silberchlorid . . .	18,556	g	in	1 kg
entsprechend 129,45 mg-Äq., bezw. Chlor-Ion	4,590	«	«	1 «

2. Bestimmung des Brom- und Jod-Ions.

a) 40 100 g Wasser lieferten so viel freies, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod, dass zu dessen Überführung in Jod-Ion 4,23 ccm einer Lösung von Natriumthiosulfat erforderlich waren, von welcher 12,15 ccm 0,001947 g Jod entsprachen.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt an Jod-Ion von 0,000133 ₂₅ mg-Äq. in 1 kg.
entsprechend 0,000017 g in 1 kg
« Silberjodid 0,000031 « « 1 «

b) Die vom Jod getrennte Lösung gab bei fraktionierter Fällung mit Silbernitratlösung 4,2094 g Silberhalogenid.

α) 1,5556 g desselben ergaben, im Chlorstrom geschmolzen, eine Gewichtsabnahme von 0,0308 g. Die Gesamtmenge des Silberhalogenids hätte somit abgenommen um . . 0,083343 g

β) 1,5158 g Silberhalogenid nahmen ab um 0,0307 g, demnach die Gesamtmenge um 0,085255 «
Abnahme des Silberhalogenids aus 40 100 g Wasser im Mittel 0,084299 g

Hieraus berechnet sich der Gehalt des Wassers an Brom - Ion zu 0,047284 mg-Äq.
oder 0,003779 g in 1 kg
entsprechend Silberbromid 0,008880 « « 1 «

3. Bestimmung des Sulfat-Ions.

a) 501,25 g Wasser lieferten 0,0820 g Baryumsulfat, entsprechend 1,4015 mg-Äq. in 1 kg

b) 502,50 g Wasser lieferten 0,0825 g Baryumsulfat, entsprechend 1,4066 « « « 1 «

Mittel . . 1,4041 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Sulfat-Ion . . 0,06745 g in 1 kg

4. Bestimmung der Kieselsäure.

a) 1915,0 g Wasser lieferten 0,1205 g Siliziumdioxid, entsprechend 1,0435 Milli-Mol in 1 kg

b) 2247,5 g Wasser lieferten 0,1435 g Siliziumdioxid, entsprechend 1,0588 « « 1 «

Mittel . . 1,0512 Milli-Mol in 1 kg
entsprechend meta-Kieselsäure (H_2SiO_3) 0,08231 g in 1 kg

5. Bestimmung des Ferro-Ions.

a) Das Filtrat von 4a lieferte 0,0129 g	
Ferrioxyd, entsprechend	0,16872 mg-Äq. in 1 kg
b) Das Filtrat von 4b lieferte 0,0145 g	
Ferrioxyd, entsprechend	0,16160 « « 1 «
Mittel	0,16516 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Ferro-Ion	0,004612 g in 1 kg

6. Bestimmung des Kalzium-Ions.

a) Das Filtrat von 5a wurde wiederholt mit Ammoniumoxalat gefällt. Die oxalsanren Salze ergaben, in kohlensaure Verbindungen übergeführt, 1,7979 g Kalziumkarbonat und Strontiumkarbonat, entsprechend	0,93886 g in 1 kg
b) Das Filtrat von 5b lieferte 2,1144 g Kalziumkarbonat und Strontiumkarbonat, entsprechend	0,94076 « « 1 «
Mittel	0,93981 g in 1 kg
Zieht man hiervon ab die nach 12c vorhandene Menge Strontiumkarbonat mit	0,032477 g in 1 kg
so bleibt Kalziumkarbonat	0,90733 g in 1 kg
entsprechend 18,130 mg-Äq. in 1 kg, bezw.	
Kalzium-Ion	0,3634 « « 1 «

7. Bestimmung des Magnesium-Ions.

a) Das Filtrat von 6a lieferte 0,4388 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend	4,1153 mg-Äq. in 1 kg
b) Das Filtrat von 6b lieferte 0,5122 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend	4,0930 « « 1 «
Mittel	4,1042 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Magnesium-Ion	0,04991 g in 1 kg

8. Bestimmung der Alkalichloride.

a) Das Filtrat von 3a lieferte 3,5250 g	
vollkommen reine Alkalichloride, entsprechend	7,0323 g in 1 kg
b) Das Filtrat von 3b lieferte 3,5350 g	
vollkommen reine Alkalichloride, entsprechend	7,0348 « « 1 «
Mittel . .	7,0336 g in 1 kg

9. Bestimmung des Kalium-Ions.

Aus den in 8 erhaltenen Alkalichloriden wurde das Kalium als Kaliumplatinchlorid abgeschieden. Es ergaben sich:

a) 0,2804 g Kaliumplatinchlorid, entsprechend	2,2926 mg-Äq. in 1 kg
b) 0,2812 g Kaliumplatinchlorid, entsprechend	2,2934 « « 1 «
Mittel . .		2,2930 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kalium-Ion . .		0,08966 g in 1 kg
entsprechend Kaliumchlorid . .		0,17097 « « 1 «

10. Bestimmung des Lithium-Ions.

10111 g Wasser lieferten 0,1972 g reines	
Lithiumorthophosphat, entsprechend 0,50502	
mg-Äq. in 1 kg, bezw. Lithium-Ion	0,003505 g in 1 kg
entsprechend Lithiumchlorid . .	0,021413 « « 1 «

11. Berechnung des Gehaltes an Natrium-Ion.

Alkalichloride sind vorhanden nach 8 .	7,0336 g in 1 kg
Davon geht ab:	
Kaliumchlorid (nach 9)	0,17097 g in 1 kg
Lithiumchlorid (nach 10)	0,021413 « « 1 «
Summe . .	0,19238 « « 1 «
Rest Natriumchlorid	6,84129 g in 1 kg
entsprechend 117,02 mg-Äq. in 1 kg,	
bezw. Natrium-Ion	2,692 « « 1 «

12. Bestimmung des Mangano-, des Baryum- und des Strontium-Ions.

- a) 40100 *g* Wasser lieferten 0,0398 *g* Mangano-Manganioxyd, entsprechend 0,026029 mg-Äq in 1 *kg*, bezw. Mangano-Ion . . . 0,000715 *g* in 1 *kg*
- b) 8020 *g* Wasser lieferten 0,0074 *g* Baryumchromat, entsprechend 0,0072825 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Baryum-Ion . . . 0,000500 « « 1 «
- c) 8020 *g* Wasser lieferten 0,3241 *g* Strontiumsulfat, entsprechend 0,43998 mg-Äq. in 1 *kg* bezw. Strontium-Ion . . . 0,01928 « « 1 «
entsprechend Strontiumkarbonat . . 0,032477 « « 1 «

13. Bestimmung des Ammonium-Ions.

2041,6 *g* Wasser wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf ein kleines Volumen eingekocht und nach Zusatz von frisch geglühter Magnesia abdestilliert. Das Destillat wurde in $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuss der letzteren mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge zurücktitriert. Zur Neutralisation des übergegangenen Ammoniaks waren erforderlich 3,09 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure.

Hieraus berechnen sich 0,15135 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Ammonium-Ion . . . 0,002730 *g* in 1 *kg*

14. Bestimmung der Borsäure.

5336 *g* Wasser wurden mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion zersetzt und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen der abgeschiedenen Karbonate wurde das Filtrat bis nahe zur Trockene verdampft, die Borsäure durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und die Salzmasse mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Alkohol ab-

destilliert, die zurückbleibende Lösung in einer Platinschale zur Trockene gebracht und der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht. Die bei dem Aufnehmen mit Wasser sich ergebende Lösung wurde unter Zusatz von Ammoniumkarbonat erwärmt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus dem Filtrat der letzte Rest von Siliziumdioxid durch Eindampfen mit einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung abgeschieden. Sämtliche im Gange der Analyse erhaltenen Niederschläge wurden auf einen etwaigen Gehalt an Borsäure geprüft; sie wurden erforderlichenfalls gelöst und durch nochmalige Abscheidung von Borsäure befreit. Das nach dem Abfiltrieren des Zinkoxydniederschlags erhaltene Filtrat wurde auf ein kleines Volumen gebracht, nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure genau neutralisiert und von Kohlendioxid durch Kochen am Rückflusskühler befreit. Hierauf wurde die Lösung mit einer reichlichen Menge Mannit versetzt und die Borsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge titriert. Es wurden gebraucht 3,98 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normallauge, entsprechend 0,074587 Milli-Mol in 1 *kg*, bezw. meta-Borsäure (HBO_2) . 0,003282 *g* in 1 *kg*

15. Bestimmung des Hydroarsenat-Ions und des Hydrophosphat-Ions.

a) 49980 *g* Wasser, der Inhalt eines grossen Ballons, wurden auf etwa 4 Liter eingedampft und mit Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaktion versetzt. Man fügte nun etwas Ferrichlorid, dann überschüssiges gefälltes reines Kalziumkarbonat zu, mischte wiederholt und liess schliesslich den entstandenen ockerfarbenen Niederschlag, welcher alle Arsen-

säure und Phosphorsäure enthalten musste, sich absetzen, filtrierte denselben ab und löste nach dem Auswaschen in Salzsäure. Die salzsaure Lösung wurde heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit Ammoniakwasser ausgezogen, die ammoniakalische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure oxydiert und die letztere durch Abdampfen mit Schwefelsäure verjagt. Alsdann wurde der Rückstand mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 in einen Destillationsapparat gebracht und unter Zusatz von etwas Ferrochlorid destilliert. Das erhaltene Destillat enthielt sämtliches Arsen. Durch Füllen desselben mit Schwefelwasserstoff ergaben sich 0,0058 *g* Arsensulfür, entsprechend 0,0018860 mg-Äq. in 1 *kg*, bzw. Hydroarsenat-Ion 0,000132 *g* in 1 *kg*

b) In dem in a) nach der ersten Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Filtrat wurde das Phosphat-Ion nach Abscheidung des Siliziumdioxids in bekannter Weise als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Es ergaben sich 0,0062 *g* Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0022279 mg-Äq. in 1 *kg*, bzw. Hydrophosphat-Ion 0,000107 « « 1 «

16. Bestimmung des Gesamt-Kohlendioxyds.

a) 143,255 *g* Wasser lieferten in Natronkalkröhren aufgefangenes Kohlendioxyd
0,1200 *g*, entsprechend 19,038 Milli-Mol in 1 *kg*

b) 154,585 *g* Wasser lieferten 0,1264 *g* Kohlendioxyd, entsprechend 18,583 « « « 1 «
Mittel . . 18.811 Milli-Mol in 1 *kg*

17. Berechnung des Gehaltes an Hydrokarbonat-Ion und an freiem Kohlendioxyd.

Bildet man zunächst die Summen der Milligramm-Äquivalente der vorstehend analytisch bestimmten Anionen und Kationen, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Kationen.		Anionen.	
Kalium-Ion . . .	2,2930	Chlor-Ion . . .	129,45
Natrium-Ion . . .	117,02	Brom-Ion . . .	0,047284
Lithium-Ion . . .	0,50502	Jod-Ion . . .	0,00013325
Ammonium-Ion . . .	0,15135	Sulfat-Ion . . .	1,4041
Kalzium-Ion . . .	18,130	Hydrophosphat-Ion	0,0022279
Strontium-Ion . . .	0,43998	Hydroarsenat-Ion	0,0018860
Baryum-Ion . . .	0,0072825		130,90563115
Magnesium-Ion . . .	4,1042		
Ferro-Ion . . .	0,16516		
Mangano-Ion . . .	0,026029		
	<hr/> 142,8420215		

Als Differenz dieser beiden Summen ergibt sich der Gehalt an Hydrokarbonat-Ion zu 11,936 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend 0,7282 g in 1 kg

Es wurde gefunden Gesamtkohlendioxyd (nach 16) 18,811 Milli-Mol in 1 kg

Zieht man hiervon ab Hydrokarbonat-Ion (wie vorstehend) 11,936 « « « 1 «
so bleibt freies Kohlendioxyd 6,875 Milli-Mol in 1 kg
entsprechend 0,303 g in 1 kg

18. Bestimmung der beim Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen des erhaltenen Rückstandes in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat sich ergebenden Sulfate etc.

213,70 g Wasser lieferten Sulfate etc. 2,1652 g,
entsprechend 10,13 g in 1 kg

II. Berechnung der Analyse.

a) Natriumbromid.

Brom-Ion ist vorhanden nach 2 b . . . 0,047284 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Natriumbromid . . . 0,004867 g in 1 kg

b) Natriumjodid.

Jod-Ion ist vorhanden nach 2 a . . . 0,00013325 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Natriumjodid . . . 0,000020 g in 1 kg

c) Ammoniumchlorid.

Ammonium-Ion ist vorhanden nach 13 . . . 0,15135 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Ammoniumchlorid . . . 0,008097 g in 1 kg

d) Kalziumhydrophosphat.

Hydrophosphat-Ion ist vorhanden nach 15 b 0,0022279 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kalziumhydrophosphat 0,000152 g in 1 kg

e) Kalziumhydroarsenat.

Arsenat-Ion ist vorhanden nach 15 a . . . 0,0018860 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kalziumhydroarsenat 0,000170 g in 1 kg

f) Strontiumhydrokarbonat.

Strontium-Ion ist vorhanden nach 12 c . . . 0,43998 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Strontiumhydrokarbonat 0,04612 g in 1 kg

g) Baryumhydrokarbonat.

Baryum-Ion ist vorhanden nach 12 b . . . 0,0072825 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Baryumhydrokarbonat 0,000945 g in 1 kg

h) Kaliumchlorid.

Kalium-Ion ist vorhanden nach 9 . . . 2,2930 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kaliumchlorid . . . 0,1710 g in 1 kg

i) Natriumchlorid.

Natrium-Ion ist vorhanden nach 11 . . .	117,02	mg-Äq. in 1 kg
Davon ist gebunden an:		
Brom-Ion (a) . . .	0,047284	mg-Äq. in 1 kg
Jod-Ion (b) . . .	0,000133 25 « « « 1 «	
Summe . . .	0,047417 25 « » « 1 «	
Rest . . .	116,97 25 8 2 7 5	mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Natriumchlorid . . .	6,838 g	in 1 kg

k) Lithiumchlorid.

Lithium-Ion ist vorhanden nach 10 . . .	0,50502	mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Lithiumchlorid . . .	0,02141 g	in 1 kg

l) Kalziumchlorid.

Chlor ist vorhanden nach 1	129,45	mg-Äq. in 1 kg
Davon ist gebunden an:		
Ammonium-Ion (c) 0,15135	mg-Äq. in 1 kg	
Kalium-Ion (h) 2,2930	« « « 1 «	
Natrium-Ion (i) 116,97 25 8 2 7 5	« « « 1 «	
Lithium-Ion (k) 0,50502	« « « 1 «	
Summe . . .	119,92 195 2 7 5 « « « 1 «	
Rest . . .	9,52804 7 2 5	mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kalziumchlorid . . .	0,529 g	in 1 kg

m) Kalziumsulfat.

Sulfat-Ion ist vorhanden nach 3	1,4041	mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kalziumsulfat . . .	0,09559 g	in 1 kg

n) Kalziumhydrokarbonat.

Kalzium-Ion ist vorhanden nach 6	18,130	mg-Äq. in 1 kg
Davon ist gebunden an		
Hydrophosphat-Ion (d) 0,0022279	mg-Äq. in 1 kg	
Hydroarsenat-Ion (e) 0,0018860	« « « 1 «	
Chlor-Ion (l) . . . 9,52804 7 2 5	« « « 1 «	
Sulfat-Ion (m) . . . 1,4041	« « « 1 «	
Summe . . .	10,93626 1 1 5 « « « 1 «	
Rest . . .	7,19373 8 8 5	mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Kalziumhydrokarbonat	0,583 g	in 1 kg

o) Magnesiumhydrokarbonat.

Magnesium-Ion ist vorhanden nach 7 . . . 4,1042 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Magnesiumhydrokarbonat 0,3003 g in 1 kg

p) Ferrohydrokarbonat.

Ferro-Ion ist vorhanden nach 5 . . . 0,16516 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Ferrohydrokarbonat . 0,01469 g in 1 kg

q) Manganohydrokarbonat.

Mangano-Ion ist vorhanden nach 12 a . . 0,026029 mg-Äq. in 1 kg
entsprechend Manganohydrokarbonat 0,002303 g in 1 kg

r) Kontrolle der vorstehenden Berechnung.

Hydrokarbonat-Ion ist gebunden an:

Strontium-Ion (f)	0,43998	mg-Äq. in 1 kg
Baryum-Ion (g)	0,0072825	< < < 1 <
Kalzium-Ion (n)	7,19373885	< < < 1 <
Magnesium-Ion (o)	4,1042	< < < 1 <
Ferro-Ion (p)	0,16516	< < < 1 <
Mangano-Ion (q)	0,026029	< < < 1 <

Summe 11,93639035 mg-Äq. in 1 kg

Gefunden wurde nach 17 11,93639035 < < < 1 <

s) meta-Borsäure.

meta-Borsäure ist vorhanden nach 14 . . 0,003282 g in 1 kg

t) meta-Kieselsäure.

meta-Kieselsäure ist vorhanden nach 4 . . 0,08231 < < 1 <

u) freies Kohlendioxyd.

freies Kohlendioxyd ist vorhanden nach 17 . 0,303 < < 1 <

III. Kontrolle der Analyse.

Berechnet man die einzelnen Bestandteile des Wassers auf den Zustand, in welchem sie in dem Rückstand vorhanden sein müssen, der in 18 durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat erhalten wurde, so ergeben sich folgende Zahlen:

a) Bestandteile, die unverändert in den Rückstand übergehen:

Kalium-Ion	0,08966 g in 1 kg
Natrium-Ion	2,692 « « 1 «
Lithium-Ion	0,003505 « « 1 «
Kalzium-Ion	0,3634 « « 1 «
Strontium-Ion	0,01928 « « 1 «
Baryum-Ion	0,000500 « « 1 «
Magnesium-Ion	0,04991 « « 1 «
Mangano-Ion	0,000715 « « 1 «
Sulfat-Ion	0,06745 « « 1 «

b) Bestandteile, die eine Veränderung erleiden:

Ferro-Ion	0,16516 mg-Äq.	
	entsprechend Ferrioxyd	0,006593 « « 1 «
Chlor-Ion	129,45 mg-Äq.	
Brom-Ion	0,047284 « «	
Jod-Ion	0,00013325 « «	
Hydrokarbonat-Ion	11,93639635 « «	
	141,43380760 mg-Äq.	
ab für Ammonium-Ion	0,15135 « «	
ab für Ferro-Ion	0,16516 « «	
	141,11729760 mg-Äq.,	
	entsprechend Sulfat-Ion . . .	6,779 « « 1 «
Hydrophosphat-Ion	0,0022279 mg-Äq., ent-	
	sprechend Phosphorpentoxyd . .	0,000079 « « 1 «
Hydroarsenat-Ion	0,0018860 mg-Äq., ent-	
	sprechend Arsenpentoxyd . . .	0,000108 « « 1 «
meta - Borsäure	0,074587 Milli-Mol, ent-	
	sprechend Bortrioxyd	0,002611 « « 1 «
meta - Kieselsäure	1,0512 Milli-Mol, ent-	
	sprechend Siliziumdioxyd . . .	0,06339 « « 1 «
		10,138 g in 1 kg
Gefunden wurde (nach 18)		10,13 g in 1 kg

IV. Zusammenstellung der Resultate.

a) Berechnet auf Ionen.

In einem Kilogramm des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen.	Gramm	Milli-Mol	Milligramm-Äquivalente
Kalium-Ion (K^+)	0,08966	2,293	2,293
Natrium-Ion (Na^+)	2,692	117,0	117,0
Lithium-Ion (Li^+)	0,003505	0,5050	0,5050
Ammonium-Ion (NH_4^+)	0,002730	0,1514	0,1514
Kalzium-Ion (Ca^{++})	0,3634	9,065	18,13
Strontium-Ion (Sr^{++})	0,01928	0,2200	0,4400
Baryum-Ion (Ba^{++})	0,000500	0,0036	0,0073
Magnesium-Ion (Mg^{++})	0,04991	2,052	4,104
Ferro-Ion (Fe^{++})	0,004612	0,0826	0,1652
Mangano-Ion (Mn^{++})	0,000715	0,0130	0,0260
			142,8

Anionen.

Chlor-Ion (Cl^-)	4,590	129,5	129,5
Brom-Ion (Br^-)	0,003779	0,0473	0,0473
Jod-Ion (J^-)	0,000017	0,00013	0,00013
Sulfat-Ion (SO_4^{--})	0,06745	0,7021	1,404
Hydrophosphat-Ion (HPO_4^{--})	0,000107	0,0011	0,0022
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4^{--}$)	0,000132	0,0009	0,0019
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3^-)	0,7282	11,94	11,94
	8,616	273,6	142,9

Borsäure (meta) (HBO_2)	0,003282	0,0746	
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0,08231	1,051	
	8,702	274,7	

Freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,303	6,88	
	9,005	281,6	

Daneben Spuren von Nitrat-Ion, Caesium-Ion, Rubidium-Ion und von Schwefelwasserstoff.

- b) Berechnet man vorstehende Ergebnisse nach den für das Deutsche Bäderbuch angenommenen Grundsätzen auf Salze, so ergibt sich, dass das Mineralwasser in Beziehung auf die quantitativ bestimmten Bestandteile in seiner Zusammensetzung ungefähr einer Lösung gleicht, welche in 1 Kilogramm enthält:

	Gramm
Kaliumchlorid (KCl)	0,1710
Natriumchlorid (Na Cl)	6,838
Natriumbromid (NaBr)	0,004867
Natriumjodid (Na J)	0,000020
Lithiumchlorid (Li Cl)	0,02141
Ammoniumchlorid (NH ₄ Cl)	0,008097
Kalziumchlorid (Ca Cl ₂)	0,529
Kalziumsulfat (Ca SO ₄)	0,09559
Kalziumhydroarsenat (Ca HAsO ₄)	0,000170
Kalziumhydrophosphat (Ca HPO ₄)	0,000152
Kalziumhydrokarbonat [Ca(HCO ₃) ₂]	0,583
Strontiumhydrokarbonat [Sr(HCO ₃) ₂]	0,04612
Baryumhydrokarbonat [Ba(HCO ₃) ₂]	0,000945
Magnesiumhydrokarbonat [Mg(HCO ₃) ₂]	0,3003
Ferrohydrokarbonat [Fe(HCO ₃) ₂]	0,01469
Manganhydrokarbonat [Mn(HCO ₃) ₂]	0,002303
Borsäure (meta) (HBO ₂)	0,003282
Kieselsäure (meta) (H ₂ Si O ₃)	0,08231

8,701

Freies Kohlendioxyd (CO₂) 0,303

Auf Volumen berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (58,5° C) und 760 mm Druck in 1 Kilogramm Mineralwasser: Das freie Kohlendioxyd (CO₂) 186 ccm

9,004

C. Bestimmung der Radioaktivität der Drei-Lilien-Quelle zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung der Radioaktivität wurde das Wasser der Drei-Lilien-Quelle am 10. Februar 1912 aus dem auf dem Gelände des Hotels und Badhauses «Schwarzer Bock» gelegenen Zugangschacht entnommen. Es wurde unter möglichster Vermeidung unnötiger Bewegung in die Normkanne des Fontaktoskops von Engler und Sieveking gebracht. Unter Verwendung von 1 Liter des Wassers der Quelle wurde mit Hilfe dieses Instruments die den ausgeschüttelten radioaktiven Emanationen entsprechende Sättigungsstärke

$$i = 2,62 \text{ Mache — Einheiten}$$

gefunden.

An diesem Wert sind bereits die erforderlichen Korrekturen für den Normalverlust des Instruments, für die Löslichkeit der Emanation in Wasser und für den Einfluss der induzierten Aktivität angebracht. Mit allen Ablesungen wurde erst fünf Minuten nach dem Schütteln begonnen, um störende Einflüsse etwa vorhandener Thorium-Emanation auszuschliessen.

Gleichzeitig mit der Entnahme für diesen Versuch wurden noch einige Flaschen mit dem Wasser der Quelle gefüllt, sorgfältig verstopft, nach dem Laboratorium verbracht und am 14. Februar 1912 einer abermaligen Untersuchung im Fontaktoskop unterworfen. Für 1 Liter des Wassers wurde die Sättigungsstromstärke gefunden am 14. Februar 1912 (4,06 Tage nach der Entnahme)

$$i = 1,39 \text{ Mache — Einheiten.}$$

Diese Bestimmung ermöglicht es, ein Urteil über die qualitative Beschaffenheit der im Wasser der Drei-Lilien-Quelle zu Wiesbaden enthaltenen radioaktiven Substanzen zu fällen, indem sich aus denselben die sogenannte Halbwertskonstante berechnen und aus deren Grösse ein Schluss auf die Natur der Emanation ziehen lässt.

Für diese Halbwertkonstante ergibt sich nach den Beobachtungen am ersten und vierten Tage ein Wert von 4,44 Tagen. Dieser Wert ist etwas höher als derjenige, welcher nach den Angaben der Literatur der reinen Radium-Emanation entspricht und der 3,86 Tage beträgt, lässt aber den Schluss zu, dass die Emanation der Hauptsache nach Radium-Emanation ist.

D. Charakter der Drei-Lilien-Quelle und Vergleichung derselben mit dem Kochbrunnen und mit der Adlerquelle.

Wie alle warmen Wiesbadener Mineralquellen gehört die Drei-Lilien-Quelle zu den Kochsalzthermen. Ihr Wasser zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit dem Wasser des Kochbrunnens und der Adlerquelle und eignet sich daher in ganz gleicher Weise wie das Wasser der beiden genannten Quellen sowohl zur Badekur als auch zur Trinkkur.

Die Ähnlichkeit der genannten Quellen und die kleinen Unterschiede zwischen denselben ergeben sich aus den nachstehenden Zusammenstellungen.

Vergleichung der Analysen des Kochbrunnens, der Adlerquelle und der Drei-Lilien-Quelle zu Wiesbaden.

I. Ionen-Tabelle.

	Koch- brunnen	Adler- quelle	Drei-Lilien- Quelle
Analytiker	E. Hintz und L. Grünhut	R. Fresenius und H. Fresenius	H. Fresenius
Jahr der Ausführung	1904	1896	1912
Temperatur der Quelle	65,7° C.	64,4° C.	58,5° C.

In 1 kg des Mineralwassers sind enthalten Gramm:

Kationen.

Kalium-Ion (K)	0,09657	0,09052	0,08966
Natrium-Ion (Na)	2,691	2,693	2,692
Lithium-Ion (Li)	0,003758	0,004313	0,003505
Ammonium-Ion (NH ₄)	0,006304	0,004845	0,002730
Kalzium-Ion (Ca)	0,3462	0,3573	0,3634
Strontium-Ion (Sr)	0,01248	0,01145	0,01928
Baryum-Ion (Ba)	0,000669	0,000257	0,000500
Magnesium-Ion (Mg)	0,04984	0,04770	0,04991
Ferro-Ion (Fe)	0,003317	0,003129	0,004612
Mangano-Ion (Mn)	0,000582	0,000587	0,000715

Anionen.

Nitrat-Ion (NO ₃)	0,001824	—	—
Chlor-Ion (Cl)	4,656	4,665	4,590
Brom-Ion (Br)	0,003375	0,003817	0,003779
Jod-Ion (J)	0,000017	0,000032	0,000017
Sulfat-Ion (SO ₄)	0,06242	0,06734	0,06745
Hydrophosphat-Ion (HPO ₄)	0,000026	0,000040	0,000107
Hydroarsenat-Ion (HAsO ₄)	0,000168	0,000145	0,000132
Hydrokarbonat-Ion (HCO ₃)	0,562	0,557	0,7232
	8,497	8,506	8,616
Borsäure (meta) (HBO ₂)	0,004201	0,001240	0,003282
Kieselsäure (meta) (H ₂ SiO ₃)	0,08568	0,08083	0,08231
Titansäure (meta) (H ₂ TiO ₃)	0,000008	—	—
	8,586	8,589	8,702
Freies Kohlendioxyd (CO ₂)	0,309	0,192	0,303
Freier Stickstoff (N ₂)	0,00582	—	—
Freier Sauerstoff (O ₂)	0,00140	—	—
	8,903	8,781	9,005

II. Salz-Tabelle.

	Koch- brunnen	Adler- quelle	Drei-Lilien- Quelle
Analytiker	E. Hintz und L. Grünhut	R. Fresenius und H. Fresenius	H. Fresenius
Jahr der Ausführung	1904	1896	1912
Temperatur der Quelle	65,7° C.	64,4° C.	58,5° C.

Die Mineralwasser entsprechen in ihrer Zusammensetzung ungefähr einer Lösung, welche in 1 Kilogramm enthält Gramme:

Kaliumnitrat (KNO_3)	0,002975	—	—
Kaliumchlorid (KCl)	0,1818	0,1725	0,1710
Natriumchlorid (NaCl)	6,829	6,833	6,838
Natriumbromid (NaBr)	0,004347	0,004918	0,004867
Natriumjodid (NaJ)	0,000021	0,000038	0,000020
Lithiumchlorid (LiCl)	0,02271	0,02606	0,02141
Ammoniumchlorid (NH_4Cl) . .	0,01867	0,01435	0,008097
Kalziumchlorid (CaCl_2)	0,6260	0,6440	0,529
Kalziumsulfat (CaSO_4)	0,08848	0,09546	0,09559
Kalziumhydrophosphat (CaHPO_4)	0,000037	0,000057	0,000152
Kalziumhydroarsenat (CaHASO_4)	0,000216	0,000186	0,000170
Kalziumhydrokarbonat (CaHCO_3)	0,379	0,3900	0,583
Strontiumhydrokarbonat (SrHCO_3)	0,02986	0,02741	0,04612
Baryumhydrokarbonat (BaHCO_3)	0,001262	0,000486	0,000945
Magnesiumhydrokarbonat (MgHCO_3)	0,2995	0,2866	0,3003
Ferrohydrokarbonat (FeHCO_3) .	0,01056	0,009959	0,01469
Manganohydrokarbonat (MnHCO_3)	0,001874	0,001888	0,002303
Borsäure (meta) (HBO_2)	0,004201	0,001240	0,003282
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3) . .	0,08568	0,08083	0,08231
Titansäure (meta) (H_2TiO_3) . .	0,000008	—	—
	8,586	8,589	8,701
Freies Kohlendioxyd (CO_2) . . .	0,309	0,192	0,303
Freien Stickstoff (N_2)	0,00582	—	—
Freien Sauerstoff (O_2)	0,00140	—	—
	8,902	8,781	9,004